

REC'D PCT/1119 07 APR 2005

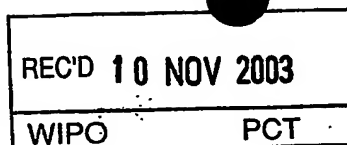
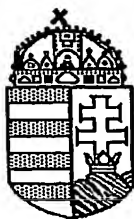
PCT/Hu03/00079

#2

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

10/530765



MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

ELSŐBBSÉGI TANÚSÍTVÁNY

Ügyszám: P0301225

A Magyar Szabadalmi Hivatal tanúsítja, hogy

MOL Magyar Olaj- és Gázipari Rt., Budapest,

Magyarországon

2003. 05. 06. napján 17156/03 iktatószám alatt,

Eljárás aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások megelőzésére, csökkentésére és eltávolítására kőolajtermelő kutakban, azok kifolyó-kútvezetékeiben és olajszállító vezetékekben bio-kolloid szuszpenzió felhasználásával

című találmányt jelentett be szabadalmazásra.

Az idefűzött másolat a bejelentéssel egyidejűleg benyújtott melléklettel mindenben megegyezik.

Budapest, 2003. év 10. hó 20. napján



Szabó Emilné
A kiadmány hitelül: Szabó Emilné osztályvezető-helyettes

The Hungarian Patent Office certifies in this priority certificate that the said applicant(s) filed a patent application at the specified date under the indicated title, application number and registration number. The attached photocopy is a true copy of specification filed with the application.

BEST AVAILABLE COPY

Eljárás aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások megelőzésére, csökkentésére és eltávolítására kőolajtermelő kutakban, azok kifolyókútvezetékeiben és olajszállító vezetékekben bio-kolloid szuszpenzió felhasználásával

5

A találmány tárgya eljárás aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások megelőzésére, csökkentésére és/vagy eltávolítására kőolajjal érintkező felületeken a kőolajtermelő kutak termelőcsöveiben kúttalptól a kútszájig, a kifolyó-kútvezetékekben és olajszállító vezetékekben bio-kolloid (szuszpenzió) felhasználásával. Közelebbről, a kőolaj komponenseivel reakcióba lépő, azokat bontó-oldó és/vagy a kőolaj komponenseivel szemben ellenálló mikro-
10 organizmust vagy mikroorganizmusokat, és szerves vagy szervetlen adalékanyagot vagy azok keverékét együttesen helyezzük el a csövekben, majd a kialakult, mikroorganizmust tartalmazó szuszpenziót kívánt ideig hatni hagyjuk. A szuszpenzió alkalmas szilárd szénhidrogének, nagy szénatomszámú szénhidrogén-elegyek bontására, lemosására, eltávolítására, és képződé-
15 sének meggátlására.

„Aszfaltén-gyanta-paraffin kiválás” alatt természetes, általában kristályos szerkezetű kőolajparaffinok, szilárd aszfaltének és/vagy szilárd szénhidrogén gyanták nagy diszperzitás fokú, szervesanyag-tartalmú elegyét értjük, amely a kőolajból szilárd állapotban kicsapódva megtapad a kőolajtermelő berendezések falán, csökkentve azok belső keresztmetszetét. A ki-
20 csapódás általában a hőmérséklet- és nyomás csökkenése, valamint a termelvény összetételének változása miatt következik be.

A leírásban „baktériumvivő-film” alatt kolloidkémiai, fizikokémiai szempontból közismert folyamatos filmet értünk, amely jól kötődik szénhidrogénekkel szennyezett fémfelületekhez, és egyúttal biztosítja az alkalmazott baktériumok számára az életműködésükhöz
25 szükséges feltételeket. Előnyösen a film részét képezi az életképes, szaporodó baktériumréteg is.

A „tenzid” szó jelentése bármely felületaktív anyag.

A „viszkozitást növelő anyag” kifejezés alatt a leírásban olyan szerves, vagy szervetlen anyagot értünk, amely hozzákeverve a newtoni folyási tulajdonságokkal rendelkező
30 folyadékhoz, például vízhez, megváltoztatja annak viszkozitását, folyásjellegét, és ezáltal képlékeny, plasztikus folyási tulajdonságokkal rendelkező kolloid rendszert hoz létre.

„Mikroorganizmus” alatt a leírásban olyan egy- vagy többsejtű, mikroszkóppal látható élőlényeket (baktériumok, kéalgák, mikroszkopikus gombák és moszatok) értünk, amelyek a mikrobiológia vizsgálati körébe tartoznak.

5 „Mikroorganizmus-törzs” alatt mikroorganizmusok egyetlen sejtből kiinduló tiszta tenyészetét értjük, előnyösen egy adott fajnak rendszeres továbbtenyésztésével fenntartott vagy fenntartható tenyészetét.

10 A kőolajtermelés egyik jelentős problémája a kőolajból kiváló, és a termelő berendezések falán lerakódó nagy szénatomszámú szilárd szénhidrogének, paraffinok, gyanták és aszfaltének elegyének eltávolítása. Jelenleg a kőolajtermelés és szállítás gyakorlatában a legkülönbözőbb fizikai és kémiai módszereket alkalmazzák az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások csökkentésére, és eltávolítására. A témakör irodalmából és az ipari tapasztalatokból ismert, hogy minden lényeges módszer hatékonysága egy sor olyan fizikai-kémiai és technológiai jellemzőtől függ, amelyek az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások intenzitását, helyét és jellegét meghatározzák.

15 A gyakorlatban a fizikai módszerek közül a kőolajtermelő kutak termelőcső falának az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásoktól történő megtisztítására széleskörűen alkalmazzák a kaparókéseket, amelyeket acélhuzalon, egy csőrő segítségével, kézi vagy gépi erővel, meghatározott időszakonként, általában naponta vagy néhány naponta leengednek a kútba 300-400 m mélyre. E módszer hátrányai:

20 (i) a kaparókés a rátapadt szilárd szénhidrogénekkel együtt szűkíti a termelőcső áramlási keresztmetszetét, vagyis helyi ellenállásként vagy dugattyúként működik, amely bizonyos körülmények között nem kívánatos;

(ii) gyakran előfordul, hogy az acélhuzal elszakadásának következtében a kaparókés a kút termelőcsővében marad, amelynek mentése, kivétele jelentős termeléskiesést és
25 többletköltséget jelent;

(iii) a kaparókés termelőcsőben történő mozgatásához speciális felszíni berendezés, kezelőszemélyzet és gyakorlat szükséges;

(iv) kaparókés alkalmazása csak a termelőcsővek tisztítását oldja meg, ugyanakkor az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások lerakódása a kútfej, a kútkörzet és a kifolyó-
30 kútvezetékekben tovább folytatódik, csökkentve ezáltal az áramlási keresztmetszetet.

A fizikai módszerek közül a kőolajtermelő kutak kifolyó-kútvezetékeinek és az olajszállító vezetékek tisztítására különböző anyagból készült, különböző típusú mechanikus eszközöket, gumigolyót, poliuretán csőmalacot, csőgörényt, stb. is alkalmaznak. E módszer hátrányai:

(i) a mechanikus tisztítóeszközök vezetékbe történő elhelyezéséhez majd abból történő kivételéhez a kútkörzetben illetve a fogadó állomáson speciális indító/fogadókamrákat és zsilipelő rendszert kell kialakítani;

5 (ii) gyakran előfordul, hogy a tisztítóeszközök a vezetékekben elakadnak, s ennek következtében termeléskiesést okoznak. Eltávolításuk pedig igen költséges művelet;

(iii) a tisztítóeszközök sérülékenyek, s ezért elengedhetetlen bizonyos időközönként a cseréjük.

10 A gyakorlatban alkalmazott fizikai módszerek közé tartoznak a termikus eljárások, amelyek során periodikusan forró kőolajat, könnyű szénhidrogén kondenzátumot, száraz vízgőzt sajtolnak a termelőcsőbe, a kutak gyűrűsterébe, a kifolyó-kútvezetékbe és/vagy az olajszállító vezetékbe. E módszer hátrányai:

(i) a kezeléshez szükséges anyagok helyszínre szállítása, felmelegítése különösen a téli időszakban nehezen megoldható, gép- és energiaigényes, és ezen kívül tűz és balesetveszélyes is lehet;

15 (ii) a kezelés elvégzéséhez bizonyos esetekben le kell állítani a kút termelését, vagy a vezetéken a szállítást.

A fizikai módszereknél univerzálisabbak a különböző kémiai módszerek, amelyek során a legkülönbözőbb kémiai reagenseket használják fel. A reagensek hatásának jellege szerint lehet meghatározni az egyes eljárásokat. Ezek a következők:

20 (i) oldószerek alkalmazása olyan mennyiségben, amely elég a paraffin-kikristályosodás megakadályozására az adott technológiai körülmények között. Oldószerként alkalmazható petróleum, nehézbenzin és más szénhidrogén-alapú oldószer. Számításba véve a lerakódásban a paraffin mellett jelenlevő gyanta- és aszfaltén-komponensek nagy mennyiségét, olykor nagy aromás szénhidrogén-tartalmú oldószereket használnak;

25 (ii) dermedéspont-csökkentő anyagok (diszpergátorok) használata, amelyek a paraffinkristályokon történő adszorpciójukkal képessé teszik azokat, hogy a folyadékban finoman diszpergált állapotban maradjanak. Végeredményben az aszfaltén-gyanta-paraffin szerves komplex kisebb intenzitással rakódik le a csövek és a berendezések falán;

30 (iii) felületaktív anyagok oldatának alkalmazása, amely a pórúcsatornák, csövek és berendezések felületén az aszfaltén-gyanta-paraffin elegy megtapadását megakadályozó bevonatot képez, illetve azt oldja;

(iv) inhibitorok használata, amelyek sokkal intenzívebbé teszik a paraffin kikristályosodását a kőolaj fő tömegében, ezáltal megnövelve az apró méretű kristályok számát, és megakadályozzák (gátolják) azok további növekedését és összetapadását. Az apró

paraffinkristályokat és a hozzájuk tapadó gyantákat, aszfalténeket az áramlás tovább szállítja, s így csökken a csőfalon való kiválásuk lehetősége;

(v) komplex hatású kémiai anyagok használata, amelyek összetételük révén három irányban hatnak: az aszfaltén-gyanta-paraffin tömeg részleges oldása, a paraffinkristályok diszpergálása és a reagensben levő felületaktív anyag révén a berendezés felületének nedvesítése útján.

A kémiai módszerek számos előnye mellett a következő hátrányok sorolhatók fel:

(i) a különféle reagensek többsége csak a felhasználás helyétől távoli vegyipari üzemekben, bonyolult eljárások során állítható elő, s ezért beszerzési árak és a szállítás jelentős többletköltséget jelent;

(ii) az oldószerek esetében a viszonylag alacsonyabb árat ellensúlyozza, hogy nagyobb mennyiség ($3-35 \text{ m}^3$) felhasználása szükséges egy-egy kezeléshez, nem beszélve arról, hogy magát a kezelést 1-2 hónap gyakorisággal szükséges megismételni;

(iii) a tartós hatás elérése érdekében a legtöbb esetben gondoskodni kell a reagens folyamatos adagolásáról, amely megköveteli speciális kútszerelvények, adagolóberendezések kiépítését. Van olyan olajmező, ahol a korábban kiépített technológia nem teszi lehetővé a folyamatos adagolást, és az időszakosan elvégzett kezelések pedig nem hozzák meg a kívánt hatást.

A szóban forgó aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások gátlására és/vagy elhárítására a fent felsorolt eljárások mellett számos esetben mikrobiológiai módszereket, mikroorganizmusokat alkalmaznak [Teh Fu Yen, „Microbial Enhanced Oil recovery: Principle and Practice”, kiad.: CRC Press Inc. Boca Raton, Florida (1990)].

E módszer a speciális szénhidrogénbontó baktériumok azon tulajdonságán alapul, hogy azok képesek adszorbeálódni a szilárd szénhidrogének felületén, többek között az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásokon, amelyek táplálék szubsztrátumot jelentenek a mikroorganizmusok számára [N. A. Lebedev és mtsai., „Prospects for microbiological technologies development in XXI century”, Neftjanoje Hozajstvo, 11/200]. A sejtek és a szilárd szubsztrátum közvetlen kapcsolata nemcsak előnyös, hanem elengedhetetlenül szükséges a szénhidrogénbontó mikroorganizmusok számára. A mikroorganizmusok adszorpciója megváltoztatja az adszorbens és az adszorbátum felületi tulajdonságait, vagyis az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és az adszorbeálódott sejtek felületét. A sejt felület-szilárdfázis kölcsönhatást a mikroorganizmusok sejt falán található összetett fehérjekomplexumok, lipidek, poliszaharidok és glikoproteidek hozzák létre. Ezenkívül a reakcióterben szabadon levő - de főleg az adszorbeálódott - sejtek élettévékenységük során alkoholokat, zsírsavakat, biopolimereket és exo-enzimeket

termelnek és bocsátanak ki a környezetükbe [Brochures of Micro-Bac International, Inc., 1990, USA]. A mikrobák adszorpciója révén gátolt vagy csökkent az általuk termelt exofermentumok és szerves hidrolízis-termékek szétáramlása, amelyek így az adszorbeálódott sejtek felületének közvetlen közelében koncentrálnak. Ennek eredményeként az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások hidrofób felületén a sejtekből és a metabolitokból hidrofil réteg alakul ki.

Ilyenformán az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásokra gyakorolt hatása alapján a mikroorganizmus-szuszpenziót a paraffinos kiválásokra és lerakódásokra gyakorolt adhéziós, nedvesítő, hidrofilizáló, bevonatoló, és egyidejűleg lemosó hatása révén a természetes inhibitorokhoz lehet sorolni.

Az adszorpciós hatású inhibitorok hatásmechanizmusa a termelőcső és a vezetékek belső falának a polimer jellegű, nagymolekulájú adszorpciós réteg által történő hidrofilizálásán alapszik. Ilyen adszorpciós réteget alkotnak maguk a baktériumsejtek, amelyeknek a sejt-fala egy sok összetevőből álló rendszer, amelyben a hidrofób és hidrofil molekulák együttes hatása érvényesül. A baktériumok élettevékenysége során keletkező szénhidrát-jellegű nagymolekulájú anyagok és azok koncentrációja a sejtek közvetlen közelében szintén elősegíti a felületek polarizációját. A lipidtermészetű metabolitok képződése és kiválasztása a kezelt rendszerbe csökkenti a víz-olaj határfelületi feszültséget, vagyis ezek a vegyületek detergensként viselkednek.

A vegyipari inhibitoroktól eltérően - amelyek viszonylag rövid idő alatt lemosódnak, kihigulnak a termelőcső és a vezetékek belső faláról, s ezért a kívánt hatás eléréséhez rendszeresen ismétlődő kezelésre vagy folyamatos adagolásukra van szükség - a természetes inhibitorok termelődése a kutakban uralkodó viszonyoktól, a mikroorganizmusok koncentrációjától és fajtájától függően önfenntartó, önmagát megújító folyamat. A másik jelentős különbség pedig az, hogy a mikroorganizmusok adszorpciója nem csak a termelőcső és a vezetékek falán megy végbe, hanem az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásokon is, ezért nem szükséges a baktérium-suszpenzióval történő kezelés előtt a csövek belső felületének fémtisztára történő megtisztítása.

Az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások gátlása azonban bekövetkezhet azok teljes, vagy részleges metabolizációja miatt is. Ilyenkor főleg a paraffin molekulák C-C kötése szakad fel, és ez a folyamat mindaddig tart, míg a szilárd állapotú molekula mobilis, folyékony állapotba át nem megy [I. Lazar, A. és mtsai., „The use of naturally occurring selectivity isolated bacteria for inhibiting paraffin deposition”, JPSE, ELSEVIER 22. 161-169. old. (1999)].

Az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások kezeléséhez alkalmazott mikrobiológiai készítmények általában a következő baktérium törzseket tartalmazzák: *Rhodococcus*, *Candida*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, és más szénhidrogénbontó mikroorganizmusok. Amennyiben a körülmények megfelelőek, ezek a baktériumok képesek adszorbeálódni a szilárd szénhidrogének és a csövek belső felületére, illetve képesek a kiválások C-C kötését enzimatikusan megbontani.

Az ismertetett, kőolajtermelő kutak aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásoktól és lerakódásoktól történő megtisztítását szolgáló, különböző hatékonyságú eljárások javítása fontos feladat a termelés hatékonyságának növelése és a költségek csökkentése érdekében.

Meglepő módon azt találtuk, hogy kémiai és mikrobiológiai módszerek specifikus kombinációjával jelentős javulás érhető el a kőolajtermelő kutakban, azok kifolyó-kútvezetékeiben és az olajszállító vezetékekben keletkező aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások eltávolításában és megelőzésében.

Az alábbiakban röviden összefoglaljuk a találmány szerinti eljárást.

A találmány szerinti eljárásban megfelelő módon szelektált mikroorganizmusokat alkalmazunk, és a kezelt csövekben megfelelő adalékanyagok kombinációjának alkalmazásával „baktériumvivő” filmet hozunk létre, amelynek jelenlétével biztosítjuk a mikrobák számára az életfeltételeiket és megfelelő működési körülményeiket. Ennek során az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások lerakódásának gátlására használt mikroorganizmusok „adalékait” tenzid tulajdonságú és viszkozitást növelő anyagokkal egészítjük ki, melyek részben, vagy egészben biológiailag lebonthatók. Ez technológiai szempontból előnyös és egyben a mikrobák részére retard szénforrásként is szolgálnak, s így alkalmazásukkal viszonylag hosszabb ideig biztosítjuk a mikrobáknak a csövek belső, fémes felületére jutását, ottani megtelepedését (megtapadást) és élettevékenységét. Különösen meglepő maga az a tény, hogy az adalékok találmány szerinti kombinációja lehetővé teszi az önfenntartó baktériumréteg tartós megmaradását a cső falán. Ez – ellentétben a korábbi megoldásokkal – a kőolajjal érintkező felületek folyamatos tisztántartását teszi lehetővé. A baktériumréteg fennmaradása a kőolajjal érintkező felületeken – bár nem kívánjuk a találmányt semmilyen mértékben elméleti megfontolások révén korlátozni – feltehetőleg az alkalmazott adalékok találmány szerinti kombinált hatásának az eredménye. Ebben a vonatkozásban különösen figyelemre méltó, hogy viszkozitást növelő adalékanyagok hozzáadásával a baktériumvivő filmmel elérhető az eredendően viszkózus lerakódások megbontása, azaz azok viszkozitásának csökkentése.

A találmány tárgya olyan biotechnológiai eljárás, amely során az erre a célra kiválasztott mikroorganizmusokat vagy ezek keverékeit igen nagy, 10^6 - 10^{12} /liter, előnyösen 10^7 -

10^{11} /liter, előnyösebben 10^8 - 10^9 /liter élőcsira számmal, meglehetősen nagy térfogatú, 100–1000 liter/100 méter csőhossz, előnyösen 500 liter/100 méter csőhossz térfogatú, és optimális összetételű adalékokkal, hordozóanyagokkal együttesen juttatjuk be a kezelendő csövekbe gél-szuszpenzió formában, s ott a kívánt ideig működni hagyjuk.

5 Az alábbiakban ismertetjük a leíráshoz tartozó ábrákat.

10 Az 1. ábrán az első három Petri-csészében vékony szennyezőanyag-filmre leoltott, izolált baktériumok telepei láthatók. Megfigyelhető, hogy a telepek környezetében a felvitt szennyezőanyagokat átalakítják vagy elbontják, amit a kérdéses anyagok feltisztulása vagy elszíneződése jelez. Amennyiben a bontó aktivitást jellemezni kívánjuk, megmérhetjük a feltisztult (elszíneződött) sáv szélességét (átmérőjét).

A 2. ábrán a kapott mikroorganizmus-törzsek tenzidtermelő képességének ellenőrzését mutatjuk be hidrofil-hidrofób cseppentési próba alapján. Jól látható a különbség a szétterülő és a nem nedvesítő csepp között.

15 A 3. ábrán különböző mikroorganizmus-törzsek gázkromatográfiás vizsgálattal jellemzett hatását mutatjuk be kétféle paraffinminta (V. jelű: 3.a és II. jelű: 3.b ábrák) teljes szénhidrogén-tartalmára 1 hetes inkubáció után. Az oszlopdiagramon az elbontatlan anyagok teljes görbe alatti területe és a lebontatlan mintára jellemző görbe alatti terület arányát tüntetjük fel százalékban kifejezve. A vízszintes tengelyen feltüntetett jelzések a következő mikroorganizmus-törzseket jelentik:

20

Ref I	Hegrem*	
Ref II	Hegboost*	
A	MOL-2	NCAIM (P) B 1304
B	MOL-32	NCAIM (P) B 1305
C	MOL-51	NCAIM (P) B 1306
D	MOL-66	NCAIM (P) B 1307
E	MOL-107	NCAIM (P) B 1308
F	MOL-113	egy, általunk izolált <i>Pseudomonas</i> sp. törzs

* Forgalmazza: Oil Cleaning Bio-Products Ltd. P.O.Box 46, Royston, Hertfordshire SG8 9PD U.K. ld. a (mellékelt) terméktájékoztatókat.

25 A 4a. és 4b. ábrán az Alg-556 és a Do-55 kőolaj kutak paraffinos-aszfalténes kiválásai ellen történt beavatkozások előtti, illetve a 3-szori kezelés utáni kőolaj minták folyásgörbéit mutatjuk be.

Az 5a. és 5b. ábrákon ugyanezen kőolaj minták kezelés előtti (5a/1 és 5b/1), illetve kezelés utáni (5a/2 és 5b/2) paraffinos-aszfalténes kiválásainak mikroszkópos képét mutatjuk be.

5 A 6a. és 6b. ábrákon e termelvények hozamának és összetételének adatait mutatjuk be a kezelés előtti, illetve a 3-szori kezelés utáni olajminták alapján.

A találmány tárgya eljárás aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások vagy lerakódások eltávolítására vagy kialakulásának megelőzésére kőolajjal érintkező felületen, amely szerint

10 a) tenzidet, viszkozitást növelő anyagot és kőolajkomponens vagy -származék bontására alkalmas, legalább egyféle tenzidet termelő mikroorganizmus(oka)t, továbbá kívánt esetben mikroorganizmusok szaporodásához szükséges adalékanyagokat juttatunk a felületre;

b) az a) pont szerinti anyagok bejuttatását követően a mikroorganizmusok élettevékenysége számára megfelelő hőmérsékletet biztosítunk;

c) a mikroorganizmusokat meghatározott ideig szaporodni és hatni hagyjuk a felületen;

15 d) a kezelés hatását ellenőrizzük; és

e) kívánt esetben az a)-d) lépéseket egymást követően legalább egyszer, előnyösen legalább 3-szor megismételjük.

20 A találmány szerint az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásokat alkotó, nagy szénatom-számú szilárd szénhidrogén elegy bontására, lemosására, lerakódásának gátlására, elhárítására alkalmas, adott esetben azzal/azokkal szemben ellenálló mikroorganizmusokat alkalmazunk. Az eljárás szerint az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásokat, lerakódásokat bontó/gátló mikrobákat izolálhatjuk előzetesen a termelő kutakból, vezetékekből, csövekből vagy kőolajtartályokból. De alkalmazhatunk a kereskedelemből beszerezhető, paraffinokat, gyantákat és aszfalténeket bontó és/vagy tenzideket termelő, a célra alkalmas mikroorganizmusokat, illetve 25 ezek genetikailag módosított törzseit is. Az alkalmazott mikrobák hőmérsékleti igényüket tekintve lehetnek normál-közepes hőkedvelők (mezofilek), vagy a megszokottnál magasabb hőmérsékletet kedvelők (termofilek). Továbbá az oxigénigényük alapján anaerob és fakultatív anaerob mikroorganizmusok alkalmazhatók. Továbbá a célra alkalmazott mikrobáknak részben bontaniuk és/vagy oldaniuk kell a kiválások anyagait, melynek következtében *in situ* 30 olyan anyagokat (enzimeket és/vagy tenzideket) termelnek, amelyek képesek módosítani a kiválások kolloidális szerkezetét, s ezáltal képesek fellazítani a kiválásokat és/vagy megakadályozni a kiválások megtapadását a csőfalon. Továbbá követelmény lehet, hogy az e célra alkalmazott mikroorganizmusok ne idézzenek elő sem növényi, állati, vagy emberi megbetegedéseket, azaz apatogéneknek kell lenniük. Más esetekben akár megbetegedést előidéző mik-

robák is alkalmazhatók, amelyek később elpusztulnak, vagy emberre veszélytelenek. A szabadalom tárgyát képező technológia megvalósítására alkalmas mikroorganizmusok – amint
5 fent említettük – kereskedelmi forgalomban kaphatók, vagy más megoldásként a *Pseudomonas sp.*, *Xanthomonas sp.* egyes általunk izolált és markerezett törzseit alkalmaz-

Ilyen, találmány szerint megfelelő mikroorganizmus törzseket a szakember számára ismert szokásos szelekciós módszerekkel lehet előállítani, megfelelő szelekciós tápközegen történő tenyésztéssel, és a kívánt növekedési sajátosságokat mutató törzsek kiválasztásával. A szelekcióhoz előnyösen szénhidrogénelegy bontására, lemosására, lerakódásának gátlására,
10 elhárítására alkalmas, adott esetben azzal/azokkal szemben ellenálló, már ismert mikroorganizmusokból indulhatunk ki. Más megoldásként olajtermelő kutak csöveiben fellépő, külön-
féle nyers kőolajokból, illetve olajtartályokból, esetleg olajjal szennyezett talajokból tenyész-
hetünk ki baktériumokat, amelyeket azután nagy molekulatömegű aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásokra gyakorolt hatásuk alapján szelektálhatunk. Ilyen szelekciós eljárást ismert a
15 P0203394 sz. szabadalmi bejelentés, amely hivatkozás útján a kitanítás részét képezi.

Egy előnyös megvalósítási mód szerint a találmány szerinti eljárásban alkalmazható mikroorganizmusokat az alábbi módon szelektálhatjuk ki:

i) kőolajkomponenst vagy -származékot tartalmazó filmet szénforrást nem tartalmazó minimál táptalajra viszünk fel,

20 ii) erre a táptalajra kőolajszennyezésből származó, mikroorganizmus-keveréket tartalmazó mintát oltunk le, és a leoltás után a táptalajt legalább addig inkubáljuk, amíg észlelhető mikroorganizmus-telepet kapunk, amennyiben azonban ez tetszőlegesen meghatározott idő-
tartamon belül nem következik be, az i) és jelen ii) lépéseket megismételjük,

iii) a kapott telepekből származó mikroorganizmusok bontó aktivitását megvizsgáljuk
25 a telepek környezetében és

iv) a kapott telepekből származó, bontó aktivitású mikroorganizmusok tenzidtermelő képességét ellenőrizzük.

A fenti eljárásban előnyösen fakultatív anaerób mikroorganizmust állítunk elő, azáltal, hogy anoxikus légzést elősegítő anyagokat, előnyösen elektronakceptorokat és/vagy oxigén-
30 forrásokat – célszerűen az alábbiak közül egyet vagy többet: Ti-vegyületek, Mn-vegyületek, nitrit, nitrát foszfát, pirofoszfát, szulfít, szulfát, piroszulfát ionok vagy sóik – tartalmazó minimális tápközeget alkalmazunk, és előnyösen a tenyésztést legalább egy ideig anaerob körülmények között végezzük.

A bontó aktivitást előnyösen a telepek közvetlen környezetében vett minták szennyezőanyag-koncentrációjának vizsgálata vagy a bontott felület átmérője alapján állapítjuk meg. Bontó aktivitásként előnyösen paraffinbontó vagy jellegzetes szennyeződések bontó enzimaktivitást vizsgálunk, előnyösen mintavétel, oldószeres extrakció, majd gázkromatográfiás vizsgálat útján.

A kapott telepekből származó mikroorganizmusok tenzidtermelő képességét egy előnyös lehetőségként hidrophil-hidrophób cseppentési próba alapján vizsgáljuk meg.

A bontó aktivitást előnyösen a telepek közvetlen környezetében vett minták szennyezőanyag-koncentrációjának vizsgálata vagy a bontott felület átmérője alapján állapítjuk meg. Bontó aktivitásként előnyösen paraffinbontó vagy jellegzetes szennyeződések bontó enzimaktivitást vizsgálunk, előnyösen mintavétel, oldószeres extrakció, majd gázkromatográfiás vizsgálat útján.

A kapott telepekből származó mikroorganizmusok tenzidtermelő képességét egy előnyös lehetőségként hidrophil-hidrophób cseppentési próba alapján vizsgáljuk meg.

Mikroorganizmusok környezetből történő izolálására ún. sterilizált "szilárd minimál táptalajt" vagy előnyösen "szilikagél szilárd táptalajt" alkalmazhatunk (például Petri-csészékben).

Amennyiben előnyösen aerob és anoxikus tevékenységre egyaránt képes mikroorganizmusokat izolálunk, célszerű anorganikus nitrogén, kén, foszforsókat és agar-agart tartalmazó táptalajt, előnyösebben sterilizált szilikagél szilárd táptalajt alkalmazni.

A szilárd minimál táptalajra előnyös valamely oldószerben, előnyösebb gyorsan illanó szerves oldószerben (alkoholban, acetonban, éterben), még előnyösebb pentánban, hexánban, esetleg toluolban oldott, a kérdéses hidrophób szennyező anyagot vagy egyéb lebontandó hidrophób anyagokat (például szénhidrogéneket, kőolajat, komponenseit, ezek származékait, stb.), meghatározott mennyiségben, vékony film formájában felvinni, s a kiválasztandó mikrobák tiszta tenyészetéből erre a "szennyezőfilm-rétegre" leoltást végezni, majd a készítményt megfelelő (pszichrofil, mezofil, termofil, illetve aerob, vagy anaerob) viszonyok között inkubálni. Bizonyos idő elteltével azok a mikrobák, melyek rezisztensek a kérdéses szennyező anyaggal szemben, s azt bontani képesek, rendszerint összefüggő, esetleg jellegzetes morfológiájú vagy pigmentációjú telepet képeznek.

Előnyösen a mikrobák a telepek környezetébe a lebontandó hidrophób anyagokat, például szénhidrogéneket bontó enzimeket, valamint tenzideket (felületaktív anyagokat) bocsátanak ki.

Az enzimtermelésnek egy jellemzője magának a telep környezetében feltisztult vagy elszíneződött sávnak a szélessége. Ez elsősorban az enzimtermelés intenzitására jellemző (1. ábra). A termelt enzim aktivitását például úgy állapíthatjuk meg, hogy a telepek környezetéből mintát veszünk és abban megvizsgáljuk a szennyezőanyag összetételét, például gázkromatográfiás vizsgálattal. Az elegendően magas enzimaktivitást mutató mikroorganizmusokat kiválasztjuk.

A tenzideket termelő mikrobákat kiválaszthatjuk a minták hidrofílium-vizsgálata alapján (például víz-cseppentéssel, továbbá paraffin-cseppentéssel) (2. ábra).

Attól függően, hogy milyen körülmények között végezzük a mikrobák szelekcióját, azok bontási aktivitásán túl információt nyerhetünk azok életfeltételeiről is. Így például bioremediációra alkalmazott mikrobák lehetnek "hidegkedvelők" (pszichrofilek), közepes hőmérsékleteket kedvelők (mezofilek), vagy a megszokottnál magasabb hőmérsékletet kedvelők (termofilek).

Szénhidrogének bontására az említett szelekciós módszerünkkel *Pseudomonas sp.*, *Xanthomonas sp.*, stb. mikroorganizmusokat izoláltunk kőolajjal szennyezett talajokból, melyek közül az alábbiakat Budapesten a National Collection of Agricultural and Industrial Microorganisms (1118 Budapest, Somlói út 14-16) gyűjteményében deponáltuk 2002. április 17-én:

MOL-jelzet:	Nyilvántartási szám:
MOL-2	NCAIM (P) B 1304
MOL-32	NCAIM (P) B 1305
MOL-51	NCAIM (P) B 1306
MOL-66	NCAIM (P) B 1307
MOL-107	NCAIM (P) B 1308

A mikroorganizmusok lehetnek genetikailag módosítottak, előnyösen markerként genomjukba beépített ismert szekvenciájú DNS-fragmentumot hordoznak.

A találmány tárgya továbbá egy különösen előnyös megvalósítási mód szerint eljárás, amelynek a d) lépésében a kezelés hatásaként ellenőrizzük a kőolajjal érintkező felületen a mikroorganizmusok életfeltételeit biztosító, azokat tartalmazó film kialakulását, és kívánt esetben az a)-d) lépéseket a paraméterek megváltoztatásával – célszerűen a tenzid vagy a viszkozitást növelő anyag mennyiségének vagy a mikroorganizmusok szaporodási idejének változtatásával – ismételjük meg.

A mikroorganizmusok belső fémcsőfalra jutását, ottani megtelepedését és élettevékenységét tenzidekkel és makromolekulákkal, előnyösen biológiailag lebontható polimerekkel, vagy fiziológiai értelemben ártalmatlan oldószerekkel, detergenssekkel és/vagy tenzidekkel segítjük elő.

5 A találmány előnyös megvalósítási módjai szerint az alkalmazott anyagok fizikai-kémiai értelemben jól kötődnek a szénhidrogénnel szennyezett fémfelületekhez. A kötődés eredményeképpen a szennyezett fémfelületeken az alkalmazott adalékanyagok vékony, folyamatos „baktériumvivő-filmet” képeznek. Ezen baktériumvivő film biztosítja az alkalmazott baktériumok számára az életműködésükhöz szükséges feltételeket. Ismételten hangsúlyozzuk, hogy a találmány szerinti megoldásban a szennyeződések eltávolítására alkalmazott
10 eljárás során életképes, szaporodó baktériumréteget alakítunk ki a szennyezett csőfelületen. Ezen baktériumréteg az életműködése során a mikrobiológia eljárásoknál ismertetett hatásokat lokalizál, és a hatás szükséges helyére fókuszált módon biztosítja, ezáltal az eljárás javított, hatékonyabb módot nyújt a szennyeződések eltávolítására, avagy azok kialakulásának megakadályozására.
15

További előnyös megvalósítási módok szerint a találmány szerinti eljárással kőolajtermelő kutak, azok kifolyó-kútvezetékei vagy olajszállító vezetékek csöveinek belső felületén lévő kiválások vagy lerakódásokat távolítunk el vagy előzünk meg.

A baktériumréteg kialakulását elősegíti, hogy a baktériumvivő film létrejötté után huzamosan, stabilan bevonja a cső belső felületét. Ez a film mind a szabad fémfelületekre, mind a szennyezett aszfaltén-gyanta-paraffin borított felületekre is rátapad, ezáltal biztosítja a cső belső felületének megfelelő tisztítását, illetve a további lerakódások létrejöttének megakadályozását.
20

A találmány szerinti baktériumvivő film előnyös tulajdonsága, hogy azt az áramló szénhidrogénelegy sem képes rövid idő alatt lemosni. Ez elengedhetetlen ahhoz, hogy a kezelt olajkutak, csővezetékek, stb. a kezelést követően hosszú időn keresztül fenntartsák az életképes, a csövek tisztán tartását biztosító baktériumpopulációt, önfenntartó tisztítási mechanizmust biztosítva. A találmány szerinti megoldás nem feltétlenül kűszöböli ki teljes mértékben a fizikai tisztítási módszereket, de adott esetben lényegesen megkönnyíti azok elvégzését, csök-
25 kenti a tisztítószerszám beszakadásának veszélyét, és növeli a fizikai kezelések között eltelt időt.
30

Egy előnyös megvalósítási mód szerint a találmány tárgyát olyan eljárás képezi, amely szerint a mikroorganizmusokat és az adalékokat egyidejűleg, vizes szuszpenzió formájában juttatjuk a felületre. A filmet alkotó filmképző polimer anyagok képesek a mikroorganizmus-

ok jelentős részét szuszpenzióként a csőfalon tartani olyan formában, hogy nem gátolják azok szaporodását, s a metabolitok termelését. Ily módon a kezeléssel bevitt baktérium-szuszpenzió stabilan fennmarad a cső felszínén, és szaporodóképessége és anyagcseréje révén folyamatosan bontja a szennyeződések alkotó aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásokat, amelyek többek között az anyagcseréjük tápanyagaként is szolgálnak.

A találmány szerinti eljárás során mikroorganizmus-szuszpenzióként 10^6 - 10^{12} /liter, előnyösen 10^7 - 10^{11} /liter, előnyösebben 10^8 - 10^9 /liter élőcsíraszámú szuszpenziót alkalmazunk. Az eljárás szerint 100-1000 liter/100 méter csőhossz, előnyösen 300-800 liter/100 méter csőhossz, előnyösebben 500-600 liter/100 méter csőhossz térfogatú szuszpenziót alkalmazunk.

Ezen előnyös megvalósítási módok szerint az alkalmazott kiindulási anyagokból képződött baktériumvivő filmben reprodukálódó baktériumok által termelt metabolitok és a tovább szaporodó baktériumok egy része bejut az áramló szénhidrogénelegybe. Ezen mobilizált baktériumok és metabolitok, előnyös tenzid és detergens hatású anyagok további módot biztosítanak a baktériumvivő film esetleges regenerálására, és a szabadon maradt, vagy a szennyeződések eltávolítása miatt szabaddá váló csőfelületek bevonására, és a film terjeszkedésére.

A csőfalon megtapadt baktériumvivő film a benne található baktériumokkal együtt hidrofizálja a fémfelületet. Ezt a hatást a mikrobák élettevékenységét károsan nem befolyásoló adalékanyagok felületaktív hatású komponensei révén segítjük elő. Az előnyösen alkalmazott felületaktív anyagok oktil- vagy nonilfenoxi-polietoxietanolok (például a kereskedelmi forgalomban kapható Triton™ sorozat), polioxietilén-szorbitán-észterek (Tween™ sorozat) vagy (I) általános képletű polioxietilén-éterek vagy -észterek:



amelyben n értéke 1-50, A jelentése kémiai kötés vagy -C(O)- csoport, R jelentése C_{1-50} alkilcsoport vagy fenil- C_{1-50} alkilcsoport; vagy ezek közül kettő vagy több kombinációja. Előnyös megvalósítási mód szerint felületaktív anyagként polioxietilén-éterek vagy -észterek bármelyikét vagy azok keverékét, előnyösen Tween 80-at alkalmazunk.

A baktériumvivő film stabilitásának egyik fő biztosítója az adalékokat tartalmazó elegy vízre vonatkoztatott relatív viszkozitását növelő, előnyösen makromolekuláris természetű anyagok alkalmazása. Ezek lehetővé teszik és erősítik a baktériumvivő film és a benne lévő baktériumok kezdeti megtapadást a cső belső felületén, és fenntartják a baktériumvivő filmet a felületen. Ilyen makromolekuláris, a találmány szerint alkalmazható komponensek nem korlátozó példái közé tartozik a Carbopol, szupramil, xantán, egyéb vízdoldékony makromolekulák, keményítő, cellulózszármazékok, és hasonlók. A találmány egy különösen előnyös megvalósítási módja szerint viszkozitást növelő adalékanyagként xantánt alkalmazunk.

Az alkalmazott adalékok, amelyek a baktériumvivő filmet létrehozzák a csőben, további komponenseket is tartalmazhatnak például dimetil-szulfoxid, celloszol, metilcelloszol, stb.

5 Előnyösen a mikroorganizmusok életfeltételeit javító, szaporodásukat, és/vagy működésüket elősegítő, a baktériumvivő-filmet képző anyagokkal elegyíthető, azok hatékonyságát nem rontó adalékanyagokat juttathatunk be a rendszerbe. Ezen adalékanyagok biztosíthatják az alkalmazott mikroorganizmusok tápanyagigényét, azaz a nedvességet, elektronakceptorokat, makro- és mikroelemeket (szén, nitrogén, foszfor, kén, stb. iránti igényt kielégítő anyagokat) annak érdekében, hogy az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásokat hatékonyan gátoljuk, 10 illetve elhárítsuk a kezelés alá vett csövekben.

Továbbá a fakultatív anaerob mikrobák tevékenységét előnyösen anoxikus légzést lehetővé tevő elektronakceptorokkal, általában nitrittel (NO_2), nitráttal (NO_3), foszfáttal (PO_4), vagy szulfáttal (SO_4) és/vagy ferri-sókkal biztosíthatjuk. Továbbá alkalmazhatunk ezeken kívül PO_3 , P_2O_5 , P_2O_7 , ClO_4 , BO_4 , B_2O_7 , stb. sókat, vagy akár organikus elektronakceptorokat 15 is (dehidro-aszkorbát, alfa-ketoglutarát, acetaldehid, piruvát, oxálacetát, fumarát, huminsavak, stb.) [Chih- Jen Lu, és mtsai., „The effect of electron acceptors on the nitrate utilization efficiency in groundwaters.”, „Hydrocarbon Bioremediation”, 469-474. old. szerk.: R. E. Hinchee B. C. és mtsai., kiad.: Lewis Publisher, Boca Raton, FL].

A találmány szerinti megoldásban alkalmazható előnyös adalékanyagok:

- 20 (i) szénforrások: glükóz, szaharóz, laktóz, melasz, glicerin, acetát, xantán, stb.;
- (ii) nitrogénforrások: pepton, esszenciális aminosavak, NH_4 , NO_2 , NO_3 , sók, stb.;
- (iii) foszforforrások: PO_4 , P_2O_5 , P_2O_7 , stb. sók;
- 25 (iv) kénforrások: SO_4 , S_2O_5 , stb. sók.

A találmány szerinti eljárásban a mikroorganizmusokat 1-15 napig, előnyösen 6-8 napig hagyjuk szaporodni és hatni, mialatt a csövet lezárva tartjuk. Amennyiben módunk van a felület vagy a csővezeték hőmérsékletét befolyásolni, azt olyan hőmérsékletűre állítjuk be, amelyen a baktériumok megfelelően szaporodnak és fejtik ki hatásukat, előnyösen optimális 30 működési hőmérsékletük közelében. Az alkalmazott hőmérséklettartomány tipikusan $20-98^\circ\text{C}$ hőmérsékletet, előnyösen $40-80^\circ\text{C}$, mérsékelten termofil baktériumoknál előnyösen $50-70^\circ\text{C}$, előnyösebben 60°C körüli.

Egy alternatív előnyös megvalósítási mód szerint az eljárást kőolajtermelő kútban hajtjuk végre és a kútban a geológiai viszonyok által meghatározott hőmérsékletet biztosítunk.

Kívánt esetben a találmány szerinti eljárásban a felületet előzetesen mechanikai úton az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásoktól megtisztítjuk. A mikroorganizmusokat több napig hatni hagyjuk a kezelt csövekben, annak érdekében, hogy a baktérium-szuszpenzióból a csőfalon kialakulhasson a megfelelő tapadású hidrofil réteg, továbbá azért, hogy a bejuttatott tápanyag jelentős részének elfogyasztása közben a baktériumok jelentős számban elszaporodhassanak. A tápanyag elfogyasztása után megindulhat a metabolitok folyamatos termelése, és azok mennyisége elegendő lehet az áramló szénhidrogénelegy tömbfázisában kiváló, nagy szénatomszámú, szilárd, aszfaltén-gyanta-paraffin részecskék növekedésének és összetapadásának megakadályozására.

10 A találmány szerinti eljárások végrehajtását követően a kezelés hatását próbaüzemléssel és mechanikai tisztítási próbával, és/vagy az olajminta fizikai-kémiai tulajdonságainak, előnyösen a viszkozitás csökkenésének vizsgálatával és/vagy az olajmintában az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválás jellemző cseppméretének mikroszkópos vizsgálatával hajtjuk végre.

15 A találmány szerinti eljárásokban mikroorganizmusként előnyösen a leírásban definiált mikroorganizmusokat alkalmazzuk.

A találmány tárgyát képezi továbbá kőolajkomponens vagy -származék bontására alkalmas, legalább egyféle tenzidet termelő mikroorganizmus alkalmazása aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások eltávolítására és megelőzésére kőolajjal érintkező felületeken kialakított baktériumvivő film kialakítása útján.

20 Egy előnyös megvalósítási mód szerint a találmány tárgya olyan alkalmazás, ahol a mikroorganizmus *Bacillus subtilis* fajba, *Bacillus cereus* fajba, *Pseudomonas* vagy *Xanthomonas* nemzetségbe tartozó fajba tartozó törzs, és előnyösen fakultatív anaerób.

Különösen előnyös alkalmazás az, ahol a mikroorganizmus a NCAIM-nál a NCAIM (P) B 1304, NCAIM (P) B 1305, NCAIM (P) B 1306, NCAIM (P) B 1307 vagy a NCAIM (P) B 1308 számon, 2002. április 17-én letétbe helyezett törzsek bármelyike vagy azok bármelyikéből származó törzs, és előnyösen genetikailag módosított, előnyösebben markerként genomjába beépített ismert szekvenciájú DNS-fragmentumot hordoz.

25 További megvalósítási módok szerint a találmány tárgya készlet aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások eltávolítására és megelőzésére kőolajjal érintkező csővezetékekben, amely készlet találmány szerinti eljárásban alkalmazható mikroorganizmust, továbbá találmány szerinti eljárás végrehajtására vonatkozó utasítást tartalmaz.

A találmány tárgyát képezi továbbá találmány szerinti készlet, amely a fent meghatározott mikroorganizmusok közül egy vagy többfélét, valamint ezek szaporodásához szükséges

adalékanyag(ka)t tartalmaz. Előnyös megvalósítási mód szerint a készlet felületaktív anyagot és/vagy viszkozitást növelő anyagot is tartalmaz.

Találmányi megoldásunkat az alábbi példákon mutatjuk be.

5 A. Mikroorganizmustörzsek szelektálása

1. Példa – Tenyésztés minimál táptalajon

A kérdéses lerakódást alkotó anyagot vagy egy komponensét (kőolajkomponenseket, például paraffinok, aszfaltének, maltének, stb., vagy kőolajszármazékokat) tartalmazó talaj-
mintákból fiziológiás sóoldattal, vagy előnyösen bármely élettanilag alkalmazható, pH 6.5–
10 7.5 kémhatású pufferral híg (1–20%-os) szuszpenziót készítettünk, ennek különböző hígításait
un. “agar-agar minimál táptalajra” leoltottuk, s a kívánt hőmérséklen, előnyösen 0–80°C-on,
tetszőleges ideig, előnyösen 12–72 órán át inkubáltuk őket. Az izolált telepeket szennyezőa-
nyag-bontási aktivitásuk alapján szelektáltuk.

15 Az “agar-agar minimál táptalaj” összetétele 1000 gr desztillált vízre számítva a kö-
vetkező volt:

0,1 - 3 g, előnyösen 2.5 g Na_2HPO_4
0.1 - 3 “ “ 1.5 “ KH_2PO_4
0.1 - 3 “ “ 0.5 “ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
0.01- 3 “ “ 0.05 CaCl_2
20 0.5 - 3 “ “ 2.0 “ agar-agar
0.1 - 5 “ “ 1.5 “ NaNO_3 ,

Látható, hogy a táptalaj anoxikus légzést elősegítő ionokat (PO_4^{3-} ill. protonált for-
mái, SO_4^{2-} , NO_3^-), azaz elektronakceptorokat tartalmaz, ami lehetővé teszi aerob és fakultatív
25 aerob mikroorganizmusok szelektálását is.

Előnyösnek talált esetekben a fenti táptalajt kiegészítettük 1–50 ml, még előnyöseb-
ben 10 ml alábbi, 1000 ml-ben oldott nyomelemek törzsoldatával készítettük el:

0.1 – 0.5 g előnyösen 0.25 g H_3BO_4
30 0.1 - 1.0 “ “ 0.25 “ CoCl
0.1 - 2.0 “ “ 0.25 “ CuCl_2
0.05- 2.0 “ “ 0.25 “ FeSO_4
0.01- 1.0 “ “ 0.025 “ MnCl_2 ,
0.01- 1.0 “ “ 0.025 “ NaMoO_4
35 0.01- 1.0 “ “ 0.025 “ NiCl_2
0.01- 1.0 “ “ 0.025 “ TiCl_4

A több oxidációs állapotú fémionok (pl. Ti-, Mn- és Mo-ionok) mint redoxrendszerek szintén elősegítik az anoxikus légzést.

2. Példa – Szilikagéles táptalaj

5 A szennyezett talajminták mikroflórája kitenyészthető steril, ún. "szilikagéles minimál táptalajon" is, mely az un. Vinogradszkij-féle szilikagéles szilárd táptalaj 1. példában megadott anyagokkal dúsított változata.

A "szilikagéles minimál táptalajon" termofil (50-80°C) és extrém módon termofil (80-110°C) mikroorganizmusokat is tenyészthettünk és szelektálhattunk.

3. Példa - Szennyezőanyag-bontó aktivitás vizsgálata

10 A "minimál táptalajokon" izolált mikroorganizmusok szennyező anyagokat bontó képessége is tanulmányozható ugyanezek a táptalajokon. Ilyenkor úgy járunk el, hogy a kérdéses "minimál táptalajra" valamilyen oldószerben, előnyösen könnyen illékony oldószerben (alkohol, acetone, éter, stb.), hidrofób szennyező anyagok (pl. szénhidrogének, lipoidok, stb.) esetében még előnyösebben pentánban vagy hexánban oldva, az ismert szennyező
15 anyagból vékony filmet rétegeztünk, s a vizsgálandó mikroorganizmusokat erre oltottuk le (1. ábra).

A leoltásokat kívánt hőmérsékleten és meghatározott oxigénkoncentráció mellett, tet-
szőleges ideig, előnyösen 12-96 óráig, még előnyösebben 48 óráig inkubáltuk, s a képződött
telepekkel ezt az eljárást néhányszor, előnyösen 2-3-szor megismételtük.

20 A kontrollált oxigénkoncentráció lehetőséget biztosított arra, hogy szelekciós módszerünket aerob, illetve anoxikus viszonyok között kivitelezve előnyösen olyan mikroorganizmusokat izoláljunk, amelyek mind aerob, mind pedig anoxikus viszonyok között kifejthetik aktivitásukat. Az ilyen fakultatív anaerobok izolálásakor tehát legalább a tenyésztés egy részét anoxikus körülmények között végeztük, a táptalajhoz pedig anoxikus légzést elősegítő
25 anyagokat adtunk.

Ha az így izolált mikroorganizmusok a film formájában felvitt szennyező anyagokat telepeik környezetében átalakították vagy elbontották, ezt a kérdéses anyagok feltisztulása, vagy elszíneződése jelezte (1. ábra).

30 Az alábbiakban bemutatjuk, hogyan ellenőriztük a bontás hatékonyságát, a feltisztulási zónában az adott idő alatt elbontott szennyezőanyagok arányát (3. ábra), ezáltal a kiválasztott enzimek aktivitását, valamint a lebontási folyamatokban előnyösen közrejátszó, egyéb anyagok, közelebbről tenzidek megjelenését (2. ábra). Természetesen szakember erre a célra más módszereket is alkalmazhat.

4. Példa – Mikroorganizmusok hatásának vizsgálata

Olajbontó enzimek aktivitása

Steril, 10 cm átmérőjű Petri-csészékbe töltött 15 ml “minimál agar-agar” vagy “minimál szilikagél” táptalaj felületére 5%-os, hexánban vagy toluolban oldott kőolaj-terméket rétegezzünk egyenletesen, s a képződött kőolaj filmre a szennyezett (talaj, talajvíz, stb.) környezetből vett mintákból kitenyésztett mikrobák (folyadék) tenyészetéből platina-kacccsal vonalszerű leoltást végzünk, s a kívánt (aerob, vagy anaerob) körülmények között, s a választott hőmérsékleten (15-20, 30-35 vagy 50-85°C-on), a kívánt ideig (24-240 órán át) inkubáljuk, mindaddig, amíg a mikroorganizmusok jól látható telepet képeznek. Abban az esetben, ha a leoltott mikroorganizmusok telepei környezetében a “szénhidrogén-film” valamilyen változását (feltisztult udvar, elszíneződés, stb.) észleljük, e zónákból dugófűrővel mintát veszünk, oldószerrel (hexán, toluol, stb.) extraháljuk és GC-vel megvizsgáljuk a kőolajtermék mennyiségét és a benne lévő komponensek összetételét.

Olajbontó enzim(ek) termelési hatékonyságának (beleértve a baktérium életképességét) jó jellemzője a feltisztult zóna szélessége. Az enzimek aktivitására pedig hatásuk alapján, a kőolajtermék szénhidrogén-komponenseinek csökkenése alapján következtethetünk.

Néhány izolált mikroorganizmus-törzs aktivitását az 1. és a 2. táblázatban mutatjuk be ismert törzsekével összehasonlítva. A táblázatokban a törzsek jelentése a következő:

BO-1:	Hegboost*	
RO-1:	Hegrem*	
A	MOL-2	NCAIM (P) B 1304
B	MOL-32	NCAIM (P) B 1305
C	MOL-51	NCAIM (P) B 1306
D	MOL-66	NCAIM (P) B 1307
E	MOL-107	NCAIM (P) B 1308
F	MOL-113	egy, általunk izolált <i>Pseudomonas</i> sp. törzs

* Forgalmazza: Oil Cleaning Bio-Products Ltd. P.O.Box 46, Royston, Hertfordshire SG8 9PD U.K.. ld. a (mellékelt) terméktájékoztatókat.

1. táblázat

Baktérium csoportok hatása különböző molekulatömegű és o.p.-jű paraffinokra

Csoport jele	paraffin				
	DW 6266	DW 7580	DW 5456	DW 5658	DW 5052
BO-1 °	+ 6	+ 5	+ 6	+ 6-8	+ 4-7
RO-1 °	+ 6	+ 6	++ 4-11	+ 3-6	++ 5-12
A ^t	++++ 15-18	+ 5-8	+++ 10-15	++++ 11-19	+++ 11-16
B ^t	+++ 5-11	+ 5-6	+++ 10-15	++++ 13-20	+++ 10-16
C ^t	+++ 10-15	± 4	+++ 14-17	+++ 14-18	+++ 11-14
D °	+ 5-7	+ 4-5	++++ 10-22	++++ 10-34	+ 4-7
E °	+ 6-7	+++ 10-13	+++ 13-17	+++ 11-13	+++ 13-16
F °	++ 9-12	++ 6-10	++ 7-12	++ 4-10	++ 7-12

t = tenzid hatás, e = enzim tevékenység

aktivitás:

+ = csekély

++ = részleges

+++ = jó

+++ / ++++ = kiváló

szám = bontott felület átmérője (mm)

2. táblázat

Különböző kőolajkiválások bontása baktérium csoportokkal 37°C-on, 96 óra alatt

Jelzés	hidrofób	aszfaltén	maltén	5% aszfaltén + Alg #571 olaj
BO-1	+		+	++
	4-7	9	4-7	6-12
RO-1	+		+	++++
	4-10	7	4-8	15-18
A	+	++++	±	++++
	5	10-38	2	22-25
B	+	++++	+	++++
	4-8	14-20	4-7	34-37
C	+	++	±	++++
	4-6	7-12	2-4	25-30
D	+	+	+	++++
	3-6	4	4-8	30-35
E	++++	+	++++	++++
	22-25	5-7	20-25	30-35
F	+	+	++++	
	4-5	4-5	10-35	20-35

t = tenzid hatás, e = enzim tevékenység

aktivitás:

+ = csekély

++ = részleges

+++ = jó

+++ /++++ = kiváló

szám = bontott felület átmérője (mm)

10

15

Mint a 3. ábrát a táblázatokkal összevetve látható, izolált törzseink legtöbbjének enzimaktivitása GC-vel mérve vetekedett a technika állása szerinti törzsekével, a feltisztult terület, mint sáv átlagos szélességével (bontott felület átmérője) jellemzett bontási hatékonyságuk – szennyezőanyagtól függően – számos esetben szignifikánsan meghaladta azokét. Eljárásunkkal tehát célra szelektált, hatékony mikroorganizmusok állíthatók elő, és alkalmazási

területüket előnyösen a leginkább hatékonyan bontott szennyezés fajtája szerint állapítjuk meg.

Tenzidtermelés kimutatása hidrofil-hidrofób cseppentési próbával

Hasonlóképen járunk el, mint az olajbontó enzimek kimutatása esetében, azzal a különbséggel, hogy a vizsgált mikroorganizmusok – választott körülményei között képződött telepei környezetében -, a feltisztult zónában desztillált vizet, vagy olvasztott paraffint cseppentünk a táptalaj felületére. A desztillált víz a tenzidet tartalmazó zónában szétterül, a fel nem tisztult (hidrofób) zónában viszont elmozdítható, gömbalakú cseppet képez. Az olvasztott paraffin csepp a tenzidet tartalmazó zónában szétterül, s ez elmozdítható, viszont a hidrofób zónában megtapad és helyzetéből nem mozdítható el (2. ábra).

A cseppek felületi határszöge mérhető mennyiség, amely akár a tenzidtermelés kvantitatív jellemzésére is alkalmas lehet, természetesen egyéb paraméterek (tenyésztési idő, cseppentés helye) rögzítése esetén.

B. Kőolajtermelő kutak kezelése

A szabadalmi leírásban ismertetett eljárást két kőolajtermelő kúton - az Alg-556 jelű, az algói mező Alsópannon-13/b telepből, és a Do-55 jelű, a kiskundorozsmai mező központi teleprészéből termelő kutakban - próbáltuk ki. A kezelések előtt a kutak termelőcsövét kaparókeses eljárással paraffintalanították. Az Alg-556 jelű kút tisztítása 1-1,5 órát vett igénybe, amelynek végén a lubrikátorcsövet le kellett dönteni a tisztítókes takarítása miatt. A paraffintalanítás mélysége 350-400 m. A Do-55 jelű kút tisztítása során, 30-50 perc alatt 2-3 alkalommal kellett a lubrikátorcsövet ledönteni annak érdekében, hogy a 300- 350 m mélységig le lehessen paraffintalanítani a termelőcsövet.

E kezelések során az 1500 m, illetve 2500 m mélységű termelő kutakba, 1000-1200 liter adalékot és 10^{11} /liter élőcsiraszámú *Pseudomonas sp.*, *Xanthomonas sp.* mikrobák (NCAIM (P) B 1307, NCAIM (P) B 1308) keverékét alkalmaztuk, 3 alkalommal, a leírásban ismertetett módon.

Az alkalmazott adalékok összetételét az alábbi 3. táblázat tartalmazza.

3. Táblázat

Csőmunkálati folyadék összetétele. A feltüntetett adalékanyagok mennyisége 100 liter cső-
munkálati folyadékra vonatkozik.

Komponens	Adalék mennyi- sége (g)	Előnyös mennyi- ség (g)	vegyes %
<hr/>			
Adalék/tápanyag			
Glükóz	50-300	100	0,1
Szaharóz	150-1200	620	0,62
Pepton	10-100	40	0,04
NH ₄ NO ₃	20-400	140	0,14
Na ₂ HPO ₄	30-500	125	0,125
Poláros szerves oldószer			
DMSO	60-1000	250	0,25
Felületaktív anyag			
Tween 80	10-100	25	0,025
Viszkozitás növelő szer			
Xantán	20-400	100	0,1

5 Eredmények:

A 4.) ábrák adataiból kitűnik, hogy az alkalmazott eljárás hatására szignifikáns mértékben lecsökken a termelvény viszkozitása.

10 Az 5.) ábrák szerint a kezelések hatására megváltoznak, lazább szerkezetűvé válnak a kőolaj tömbfázisában található paraffinos-aszfalténes kiválások, s így azok nem tapadnak meg a termelőcső falán.

A 6.) ábrák adatai szerint a kezelések hatására a Do-55 jelű kút termelvényének mennyisége meg is növekedett, s megváltozott a kőolaj-víz arány is.

15 Az itt ismertetett eljárással kezelt kőolajtermelő kutakban a termelvény mennyiségének növekedése és minőségének (folyási tulajdonságainak) javulása, valamint a paraffinos-aszfalténes kiválások gátlása 8–12 hónap óta folyamatosan fennáll. Látható tehát, hogy a létrehozott baktériumvivő film hosszantartó, stabilan önreprodukáló védőbevonatot biztosít a kezelt csövekben.

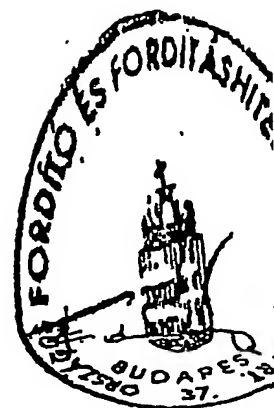
20 A kutak paraffintalanítás szempontjából teljesen megváltoztak. A kezelések után a lubrikátorcsövek döntésére és a kaparókés tisztítására a paraffin elenyésző mennyisége miatt nem volt szükség. A kaparókéses paraffintalanításhoz (amelyet a vizsgált kutakban továbbra

is elvégeztünk) szükséges idő – a gyakoriságának csökkenése mellett - az Alg-556 jelű kút esetében 0,5-1 órára, míg a Do-55 jelű kút esetében 10-20 percre csökkent. Ez mutatja, hogy a kezelt csövekben a szignifikánsan kisebb lerakódás miatt a mechanikai tisztítás jelentősen csökkenthető és gyorsabb volt.

- 5 Az eljárás a paraffinos-aszfalténes kiválások lerakódásának gátlásán/elhárításán kívül alkalmas lehet karbonátos-szulfátos lerakódások gátlására és elhárítására is, illetve korróziók gátlására, az erre célszerűen kiválasztott, szerves savakat és/vagy egyéb tenzidtermészetű intermediereket termelő mikroorganizmusok, vagy ezek keverékeinek az alkalmazásával.

HEGBOOST

TERMÉK BIZTONSÁGI ADATLAPJA



--1. kiadás---kelt: 1997. november 30.

I. SZÁLLÍTÓ: Oil-Cleaning Bio-Products Ltd., P.O. BOX 46, Royston, Hertfordshire SG8 9PD, U.K. Tel: (+44) (0)1763 287 749.

II. LEÍRÁS ÉS ÖSSZETÉTEL:

Általános leírás: Biológiailag lebontható folyadék, adalék a Hegőm márkanevű termékhez a szennyezett talaj biológiai helyreállításának utolsó fázisában.

Összetétel: Felületaktív anyagok, habzásgátlók és baktérium-tápanyagok keverék szétválasztott korpa természetes baktériumokkal.

III. VESZÉLYFORRÁS AZONOSÍTÁSA: Az 1993-as The Chemical Hazards (Information and Packaging) Regulations (CHIP) [Rendelkezések a Kémiai Veszélyforrásokról (Tájékoztatás és csomagolás)] 5. rendelkezése értelmében történő kiszállítás mellett az anyag nem tekintendő veszélyesnek. A gyártó ezt a tájékoztatást a CHIP 6. függeléke szerint, az 1974-es Munkaegészségügyi és Munkabiztonsági Törvény 6(4) S-a követelményeinek megfelelően adja.

IV. ELSŐSEGÉLY TÚLZOTT EXPOZÍCIÓ ESETÉN :

HELYI VAGY BŐR: Nem várható problémák felleléése. Szükség esetén öblítés vagy mosás vízzel.

LENYELES: Hányingert okozhat. Bőségesen itassunk vizet, hánytatni nem szabad. Ha a rosszullét tartós, forduljunk orvoshoz.

BELESGZÉS: Problémák jelentkezése nem várható.

V: TŰZ- ÉS ROBBANÁS-VEZÉLYESSÉGI ADATOK, TŰZOLTÁS MÓDJA: Nem gyúlékony.

VI. ELJÁRÁS AZ ANYAG VÉLETLEN KISZABADULÁSA ESETÉN: Kis mennyiségű kiömlött anyagot a szennyvizelvezetőbe sópörhetünk. Nagyobb mennyiségeket itassunk fel abszorbenssel, helyezzük hulladéktároló konténerbe és kezeljük az idevonatkozó rendeleteknek megfelelően.

VII. A TERMÉK TÁROLÁSA ÉS KEZELÉSE:

TÁROLÁS: Hűvös, száraz helyen, közvetlen napsugárzástól védve. Ne tároljuk 5 °C alatt és 40 °C felett.

HEGREM

TERMÉK BIZTONSÁGI ADATLAPJA



ocpsds 5---6. kiadás

kelt: 1999. augusztus 18.

I. SZÁLLÍTÓ: Oil-Cleaning Bio-Products Ltd., P.O. BOX 46, Royston, Hertfordshire SG8 9PD, U.K. Tel: (+44) (0)1763 287 749

II. LEÍRÁS ÉS ÖSSZETÉTEL:

Általános leírás: Veszélytelen, biológiailag lebontható abszorbens és biológia helyreállító szer.

Összetétel: Kezelt természetes cellulózrostokból álló szabadon folyó por. rostok saját természetesen előforduló baktériumaival.

III. VESZÉLYFORRÁS AZONOSÍTÁSA: Az 1993-as *The Chemical Hazards (Information and Packaging) Regulations (CHIP)* (Rendelkezések a Kémiai Veszélyforrásokról (Tájékoztatás és csomagolás)) 5. rendelkezése értelmében történő kiszállítás és használat mellett az anyag nem tekintendő veszélyesnek. A gyártó ezt a tájékoztatást a CHIP 6. függeléke szerint, az 1974-es Munkaegészségügyi és Munkabiztonsági Törvény 6(4) §-a követelményeinek megfelelően adja.

Veszélyes összetevő: 29 CFR 1910: kellemetlen por.

Az USA Közlekedési Minisztériuma veszély-besorolása: nem veszélyes. Szállítási osztály: 50

IV. ELSŐSEGÉLY:

SZEMBE KERÜLÉS: Kivörösödést és irritációt okozhat. Kézmosás után vízzel öblítsük ki.

BŐRRE KERÜLÉS: Érzékeny bőrt ingerelhet. Nagyon érzékeny bőrdek viseljenek kesztyűt. Használat után szappanos kézmosás.

LENYELEÉS: Hányingert vagy hasmenést okozhat. Bőségesen itassunk vizet, hánytatni nem szabad.

BELÉGZÉS: Allergiásoknál kellemetlen érzést okozhat. Nehezüdő légzés esetén az érintettét vigyük friss levegőre.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások vagy lerakódások eltávolítására vagy kialakulásának megelőzésére kőolajjal érintkező felületen, *azzal jellemezve*, hogy

5 a) tenzidet, viszkozitást növelő anyagot és kőolajkomponens vagy -származék bontására alkalmas, legalább egyféle tenzidet termelő mikroorganizmusokat, továbbá kívánt esetben mikroorganizmusok szaporodásához szükséges adalékanyagokat juttatunk a felületre;

b) az a) pont szerinti anyagok bejuttatását követően a mikroorganizmusok élettevékenysége számára megfelelő hőmérsékletet biztosítunk;

10 c) a mikroorganizmusokat meghatározott ideig szaporodni és hatni hagyjuk a felületen;

d) a kezelés hatását ellenőrizzük; és

e) kívánt esetben az a)-d) lépéseket egymást követően legalább egyszer, előnyösen legalább 3-szor megismételjük.

15 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a d) lépésben a kezelés hatásaként ellenőrizzük a kőolajjal érintkező felületen a mikroorganizmusok életfeltételeit biztosító, azokat tartalmazó film kialakulását, és kívánt esetben az a)-d) lépéseket a paraméterek megváltoztatásával – célszerűen a tenzid vagy a viszkozitást növelő anyag mennyiségének vagy a mikroorganizmusok szaporodási idejének változtatásával – ismételjük meg.

20 3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kőolajtermelő kutak, azok kifolyó-kútvezetékei vagy olajszállító vezetékek csöveinek belső felületén lévő kiválások vagy lerakódásokat távolítunk el vagy előzünk meg.

25 4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a mikroorganizmusokat és az adalékokat egyidejűleg, vizes szuszpenzió formájában juttatjuk a felületre.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy mikroorganizmus-szuszpenzióként 10^6 - 10^{12} /liter, előnyösen 10^7 - 10^{11} /liter, előnyösebben 10^8 - 10^9 /liter élőcsíraszámú szuszpenziót alkalmazunk.

30 6. A 4. vagy 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 100–1000 liter/100 méter csőhossz, előnyösen 300-800 liter/100 méter csőhossz, előnyösebben 500-600 liter/100 méter csőhossz térfogatú szuszpenziót alkalmazunk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a mikroorganizmusokat 1-15 napig, előnyösen 6-8 napig hagyjuk szaporodni és hatni, mialatt a csövet lezárva tartjuk.

8. A 3-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az eljárást kőolajtermelő kútban hajtjuk végre és a kútban a geológiai viszonyok által meghatározott hőmérsékletet biztosítunk.

5 9. A 3-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kezelés hatását próbaüzemeléssel és mechanikai tisztítási próbával, és/vagy az olajminta fizikai-kémiai tulajdonságainak, előnyösen a viszkozitás csökkenésének vizsgálatával és/vagy az olajmintában az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválás jellemző cseppméretének mikroszkópos vizsgálatával hajtjuk végre.

10 10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy felületaktív anyagként polioxietilén-éterek vagy -észterek bármelyikét vagy azok keverékét, előnyösen Tween 80-at alkalmazunk.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy viszkozitást növelő adalékanyagként xantánt alkalmazunk.

15 12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a felületet előzetesen mechanikai úton az aszfaltén-gyanta-paraffin kiválásoktól megtisztítjuk.

13. Kőolajkomponens vagy -származék bontására alkalmas, legalább egyféle tenzidet termelő mikroorganizmus alkalmazása aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások eltávolítására és megelőzésére kőolajjal érintkező felületeken kialakított baktériumvivő film kialakítása útján.

20 14. A 13. igénypont szerinti alkalmazás, ahol a mikroorganizmus *Bacillus subtilis* fajba, *Bacillus cereus* fajba, *Pseudomonas* vagy *Xanthomonas* nemzetségbe tartozó fajba tartozó törzs, és előnyösen fakultatív anaerób.

25 15. A 13. vagy 14. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol a mikroorganizmus a NCAIM-nál a NCAIM (P) B 1304, NCAIM (P) B 1305, NCAIM (P) B 1306, NCAIM (P) B 1307 vagy a NCAIM (P) B 1308 számon, 2002. április 17-én letétbe helyezett törzsek bármelyike vagy azok bármelyikéből származó törzs, és előnyösen genetikailag módosított, előnyöbben markerként genomjába beépített ismert szekvenciájú DNS-fragmentumot hordoz.

30 16. Készlet aszfaltén-gyanta-paraffin kiválások és lerakódások eltávolítására és megelőzésére kőolajjal érintkező csővezetékben, amely készlet az 1. igénypont szerinti eljárásban alkalmazható mikroorganizmust, továbbá az 1-12. igénypont szerinti eljárás végrehajtására vonatkozó utasítást tartalmaz.

17. A 16. igénypont szerinti készlet, amely a 13-15. igénypontok bármelyikében meghatározott mikroorganizmusok közül egy vagy többfélét, valamint ezek szaporodásához szükséges adalékanyago(ka)t tartalmaz.

5 18. A 16. vagy 17. igénypont szerinti készlet, amely felületaktív anyagot és/vagy vizkozitást növelő anyagot is tartalmaz.

A meghatalmazott:

DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.



Lengyel Zsolt

szabadalmi ügyvivőjelölt

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.